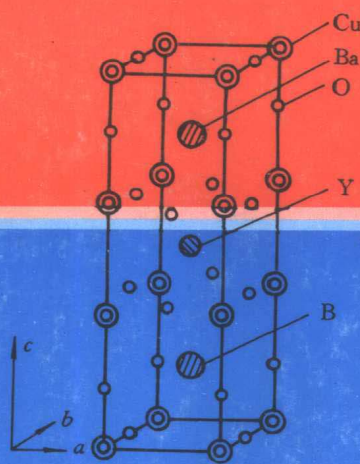


高等学校教材

固体物理学

陈长乐 编



西北工业大学出版社

(陕)新登字 009 号

【内容简介】 本书以简明的方式论述固体物理学的基础理论及若干专题,包括晶格结构、晶格振动、晶体电子论、缺陷、半导体、超导电性和非晶态固体等内容。在内容选材上既注重基础,又注意尽可能地涉及学科发展前沿和应用。前六章每章末附有内容要点、思考题和习题。

本书可作为理、工科院校“应用物理”、“物理”各专业的教材,也可供工科材料专业研究生及工程技术人员选用。

高等学校教材
固体物理学

陈长乐 编
责任编辑 杨乃成
责任校对 钱伟峰

*

©1998 西北工业大学出版社出版
(邮编:710072 西安市友谊西路127号 电话:8493844)
陕西省新华书店发行
长安印务总厂印刷
ISBN 7-5612-1064-7/O·145(课)

*

开本:787×1092 毫米 1/16 印张:16.5 字数:399 千字
1998年6月第1版 1998年6月第1次印刷
印数:1—2 000册 定价:18.00元

购买本社出版的图书,如有缺页、错页的,本社发行部负责调换。

前 言

固体物理学是材料科学和器件物理的重要基础,也是学生首次接触到的物理学基本规律在物性研究中的具体应用。它所发展起来的一整套科学概念、理论模型和研究方法不仅使学生获得有关材料科学的基础知识,而且在培养学生科学思维,训练学生解决实际问题的能力等方面都是非常有益的。本书是编者在原有讲义的基础上修改而成的。它既可作为应用物理、物理、材料科学与工程、电子物理与器件等专业高年级本科生、研究生的教材或教学参考书,也可供有关科技人员学习参考。

本书包括两大部分,第一章至第六章是固体物理学的基础内容,包括晶体结构与结合、晶格振动、晶体电子论和缺陷等,是本教材的主体,其内容可在 60 学时左右完成。第七、八、九章是三个专题,分别是半导体、超导电性和非晶态固体,它们是目前应用最广或最受关注的领域之一。固体物理学的其它一些非常重要的专题,如固体磁性,介电性,非线性光学性质,固体激光等,由于篇幅的限制,未能一一介绍,这些内容可在选修课中予以补充。

近年来,固体物理学获得迅速发展,新现象和新概念不断涌现,研究领域不断扩展,人们对其认识也不断深化,因而在教学中必须不断地更新内容,吸收最新研究成果,以扩大学生视野,使之能及早接触学科前沿。本书在编写过程中力求对此有所反映。

本书的编写和出版得到西北工业大学应用物理系和出版社教材科的大力支持和鼓励。刘志远教授在百忙之中对书稿进行了仔细审阅,指出多处疏漏并提出宝贵修改建议。陆福一教授最后校阅了全书。在此对他们一并表示深深的谢意。

由于编者水平有限,加之编写时间十分仓促,因此,书中难免会有很多缺点和错误,恳切地希望读者批评指正。

编 者

1997 年 4 月

目 录

第一章 晶体结构	1
§ 1.1 晶体结构的周期性	1
§ 1.2 常见的实际晶体结构	5
§ 1.3 晶体结构的对称性 晶系	9
§ 1.4 密堆积 配位数	16
§ 1.5 晶向、晶面与它们的标志	18
§ 1.6 倒格子 布里渊区	21
§ 1.7 晶体的 X 射线衍射	26
本章要点	33
思考题	35
习题	35
第二章 晶体结合	37
§ 2.1 晶体结合的普遍描述	37
§ 2.2 晶体结合的基本类型及特性	39
§ 2.3 晶体结合类型与原子的负电性	47
本章要点	49
思考题	50
习题	50
第三章 晶格振动与晶体的热学性质	51
§ 3.1 一维晶格振动	51
§ 3.2 三维晶格振动	58
§ 3.3 简正坐标与声子	61
§ 3.4 晶格振动谱的实验测定	64
§ 3.5 离子晶体中的长光学波	66
§ 3.6 晶格振动的热力学函数 模式密度	72
§ 3.7 晶格热容	75
§ 3.8 晶体的状态方程和热膨胀	79
§ 3.9 晶格热传导	81
本章要点	85
思考题	86
习题	87

第四章 能带理论	89
§ 4.1 能带理论的基本假定	89
§ 4.2 周期场中单电子状态的一般属性	91
§ 4.3 近自由电子近似	96
§ 4.4 紧束缚近似	103
§ 4.5 晶体中电子的准经典运动	108
§ 4.6 固体导电性能的能带论解释	111
§ 4.7 能态密度	114
本章要点	117
思考题	118
习题	119
第五章 金属电子论	122
§ 5.1 金属电子的统计分布 费米能	122
§ 5.2 金属的费米面	126
§ 5.3 金属费米面的实验测定	130
§ 5.4 金属的电导与热导	135
§ 5.5 功函数 接触电势	139
§ 5.6 金属的光学性质	142
本章要点	145
思考题	147
习题	147
第六章 晶体的缺陷与相图	149
§ 6.1 点缺陷	149
§ 6.2 晶体中的扩散及其微观机制	152
§ 6.3 离子晶体的点缺陷及其导电性	157
§ 6.4 线缺陷—位错	161
§ 6.5 面缺陷	166
§ 6.6 合金与相图	167
本章要点	175
思考题	176
习题	176
第七章 半导体	178
§ 7.1 半导体晶体结构	178
§ 7.2 半导体的能带结构	179
§ 7.3 杂质半导体	184

§ 7.4 载流子的统计分布	186
§ 7.5 半导体的电导率 霍尔效应	190
§ 7.6 非平衡载流子	193
§ 7.7 PN 结	195
§ 7.8 半导体超晶格	201
第八章 超导电性	206
§ 8.1 超导电性的实验现象	206
§ 8.2 超导转变热力学	210
§ 8.3 超导电现象的唯象理论	212
§ 8.4 超导电性的微观理论	218
§ 8.5 隧道效应和约瑟夫逊效应	221
§ 8.6 高临界温度超导体	227
第九章 非晶态固体	230
§ 9.1 非晶态固体的结构	230
§ 9.2 非晶态的结构模型	237
§ 9.3 非晶态固体中的定域态—非定域态转变	240
§ 9.4 非晶态固体的电子理论	241
§ 9.5 非晶态半导体的直流电导与光电性质	247
附录	254
参考文献	256

第一章 晶体结构

固体材料是由大量原子或分子、离子按一定方式排列而成的,这种微观粒子的排列方式称为固体的微结构。

固体按其微结构的有序程度可分为晶体和非晶体。如果构成固体的原子、分子在微米数量级以上是排列有序的——称为长程有序(长程序),为晶体,否则为非晶体。

晶体又可分为单晶体和多晶体。单晶体中分子在整个固体中排列有序,如岩盐、金刚石、锗和硅单晶等。多晶体中分子在微米数量级范围内排列有序,整个晶体是由这些排列有序的晶粒随机地堆砌而成。一般金属和合金都是多晶体。若晶粒的线度小到纳米数量级时则称为微晶。如磁记录材料 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 磁粉、碳黑颗粒等。

晶体分子排列的长程有序性决定了单晶体具有以下性质:(1) 具有规则的几何外形。(2) 其物理性质是各向异性的。(3) 具有确定的熔点。多晶体由于晶粒堆积的无规则性,因而不具有规则的外形,不表现出各向异性。

对于非晶体,原子排列不具有长程序。但在原子间距数量级 10^{-10}m 的范围内原子排列是有序的,称为短程有序(短程序),即近邻原子的数目和种类,近邻原子的间距(键长)及近邻原子配置的几何方向(键角)都与晶体有一样的规律性。非晶体仅具有短程序。如玻璃、橡胶、石蜡等都是典型的非晶体。

除了上述两类常见的固体材料外,还有一类既不同于晶体又不同于非晶体的固体材料,称之为准晶体。准晶体是固体结构研究的一个新领域。

至今,人们仅对晶体的性质及描述方法有了深入的认识。晶体物理学与其它材料物理学相比已经发展到了成熟阶段。在本书中若不特别指出,则只讨论晶体,而且都是单晶体。本章介绍晶体中原子排列的几何规律性。

§ 1.1 晶体结构的周期性

晶体中原子的规律排列可看成是由一“基本结构单元”在空间重复堆砌而成,我们称之为晶体结构的周期性。本节介绍描述晶体结构周期性的方法和基本概念。

基元、格点(基点) 构成晶体的基本单元称为基元。它由一种原子或多种原子(离子)组成的原子团构成。比如 NaCl 晶体的基元就是由 Na 离子和 Cl 离子组成的分子。基元在晶体中的位置可用基元中的任一点(比如重心)代表,此代表点称为基点或格点。

晶格 基元在空间 3 个不同方向上作周期性排列就形成晶体。这 3 个方向不必正交,各个方向上的周期大小不一定相同。显然,由于基元的周期性排列其格点也一定作相同的周期性排列。这些点和它们之间的间距所形成的空间点阵我们称之为晶格。因此,我们看到把基元以同样的方式放置在晶格的每个格点上就得到实际晶体(图 1.1-1)。

布拉非格子 由基元的代表点——格点——形成的晶格称为布拉非格子或布拉非点阵。它的特征是每个格点周围的情况(包括周围的格点数和格点配置的几何方位等)完全

相同。

基矢(初基平移矢量) 晶体可以看成由格点沿空间 3 个不同方向各按一定长度周期性地平移而构成, 每一个平移距离称为周期。我们令 a_1, a_2, a_3 代表空间 3 个方向上最小平移距离(即 a_i 表示 i 方向上相邻两格点的距离, $i = 1, 2, 3$), 并称 a_i 为基矢。这是因为, 如果我们选某格点为坐标原点, 则晶体中任一格点的位置都可表示为

$$\begin{aligned} R_n &= n_1 a_1 + n_2 a_2 + n_3 a_3 \\ n_1, n_2, n_3 &= 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3 \cdots \end{aligned} \quad (1.1-1)$$

R 称为晶格平移矢量。也就是说, 从任一格点出发平移 R 后必然得出另一格点。显然, 布拉菲格子中的任一格点的位置都可由式(1.1-1)表示。因此, 可以给布拉菲格子下一个等价的数学定义: 由式(1.1-1)所确定的点的集合称为布拉菲格子。

对同一晶格, 基矢的选择不是唯一的。如图 1.1-2 所示的二维布拉菲格子中的基矢取法都是正确的。这是因为虽然这些基矢组成了不同的平移矢量, 但都可得到完全相同的晶格。

原胞(固体物理学原胞) 由基矢 a_1, a_2, a_3 为 3 个棱边组成的平行六面体是晶体结构的最小重复单元, 它们平行地、无交叠地堆积在一起, 可以形成整个晶体。这样的重复单元称为原胞。很显然, 每个原胞只含一个格点, 因为每个原胞有 8 个顶点, 而每个顶点为 8 个原胞所共有。原胞的体积 v 为

$$v = a_1 \cdot (a_2 \times a_3) \quad (1.1-2)$$

它是最小的结构重复单元。由于基矢 a_i 选择的多样性, 原胞的选择也是多样的。

原胞的存在反映了晶体结构的周期性。各原胞中对应点的一切物理性质相同。因而作为位置函数的各种物理量 $A(r)$, 应具有晶格周期性或称为平移对称性。一般用晶格平移矢量 R_n 来标志原胞的空间位置, 则物理量的晶格周期性可表示为

$$A(r + R_n) = A(r)$$

平行六面体形的原胞有时不能反映晶格的全部宏观对称性(见 § 1.3)。为了既反映原晶体所具有的一切对称性又反映它是最小重复单元, 威格纳(Wigner)和赛兹(Seitz)提出了另一种原胞, 称为威格纳-赛兹原胞(简写成 WS 原胞), 也称对称原胞。它的取法是: 作某一选定的格点与其它格点连线的中垂面, 被这些中垂面所围成的多面体便是 WS 原胞(图 1.1-3)。显然, WS 原胞只包含一个格点, 因此它具有和原胞一样的体积, 因而也是最小周期性重复单元。

晶胞(结晶学原胞) 除了周期性外, 每种晶体还有自己特有的某种对称性。为了反映晶体对称的特征, 往往选取能直观反映上述对称性的结构重复单元, 称为晶胞。若 a, b, c 代表 3 个不共面对称轴(晶轴)的方向, a, b, c 表示各轴上的周期, 则 a, b, c 围成的六面体就是一个晶胞。晶胞的边长称为晶格常数, 它不一定等于近邻原子的间距。以后用 a, b, c 表示晶胞的基矢。对晶胞而言, 格点不仅出现在顶点上, 也可能出现在其它位置如体心或面心位置上, 因而每个晶胞不一定只含一个格点, 晶胞不一定是最小重复单元, 它的体积一般是原胞体积的整数倍。下

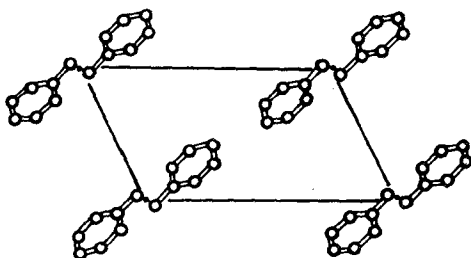


图 1.1-1 实际晶体结构

面我们举两个例子来说明这一点。

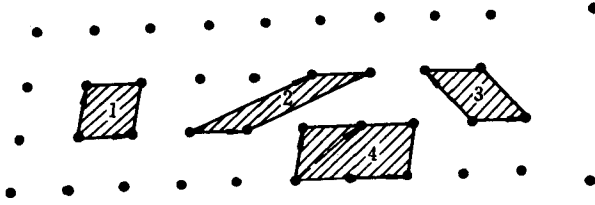


图 1.1-2 原胞示意图

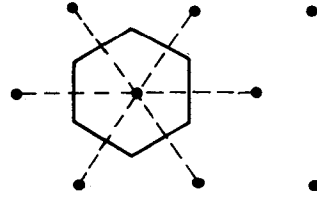


图 1.1-3 WS 原胞

在结晶学中晶轴相互垂直,即 $a \perp b, b \perp c, c \perp a$, 且有 $a = b = c$ 的晶胞称为立方晶系的晶胞。立方晶系按格点的分布情况又分为简单立方、体心立方和面心立方 3 种, 如图 1.1-4, 1.1-5 所示。取晶轴作为坐标轴, 以 i, j, k 表示坐标轴的单位矢量, 这 3 个晶胞分别讨论如下:

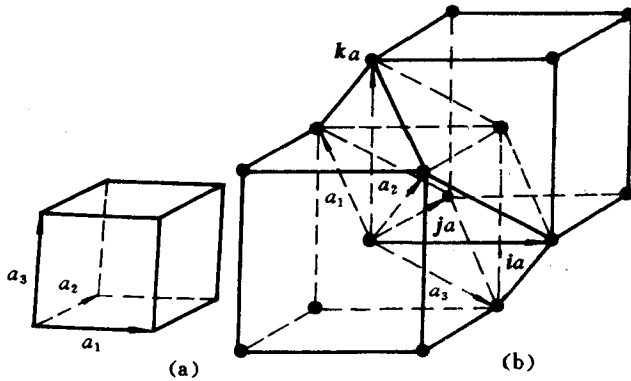


图 1.1-4

(a) 简单立方 (b) 体心立方格子的晶胞与原胞

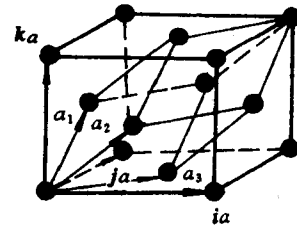


图 1.1-5 面心立方格子的晶胞与原胞

(1) 简单立方(sc) 格点均在立方体的顶角上, 因原胞与晶胞的取法是一样的, 即原胞的基矢为

$$a_1 = ai, a_2 = bj = aj, a_3 = ck = ak$$

(2) 体心立方(bcc) 除晶胞顶角上的格点外还有一个格点在立方体的中心, 故称为体心。晶胞基矢如前所述为

$$a = ai, b = aj, c = ak$$

每个体心立方晶胞含有两个等效格点, 而原胞要求只含一个格点, 因此常用如图 1.1-4 所示的方法选取原胞, 这个体心原胞的基矢可表达如下:

$$\begin{aligned} a_1 &= \frac{a}{2}(-i + j + k) \\ a_2 &= \frac{a}{2}(i - j + k) \\ a_3 &= \frac{a}{2}(i + j - k) \end{aligned} \quad (1.1-3)$$

这种原胞的体积可证明为

$$a_1 \cdot (a_2 \times a_3) = \frac{1}{2}a^3 \quad (1.1-4)$$

即为原来晶胞体积的 1/2。原来晶胞含有两个格点,故所取的原胞只含有一个格点。

(3) 面心立方(*fcc*) 除顶角上的格点外,在立方体 6 个面的中心还有 6 个格点,故称面心立方。每个面心格点为相邻晶胞所共有,于是每个面心格点只有 1/2 是属于一个晶胞的,因此面心立方晶格所含的等效格点数为 4 个。如图 1.1-5 所示,最小原胞的基矢可取为

$$\begin{aligned} a_1 &= \frac{a}{2}(i + k) \\ a_2 &= \frac{a}{2}(k + i) \\ a_3 &= \frac{a}{2}(i + j) \end{aligned} \quad (1.1-5)$$

其体积为

$$a_1 \cdot (a_2 \times a_3) = \frac{1}{4}a^3 \quad (1.1-6)$$

即等于原来晶胞体积的 1/4,每个原胞中只含有一个格点。

复式格子 到现在为止,我们对晶体的讨论都是以最小结构单元——基元为出发点的。只要把基元按一定的规律安排在格点上,就可得到实际晶体。所以可以说所有的晶体对基元(格点)来说都构成布拉菲格子。

如果我们的出发点是晶体中的原子,这时每个基元中包含 n 个原子,以这些原子为结构点来看,每个原子周围的情况是不相同的,如图 1.1-6(a),(b) 所示。

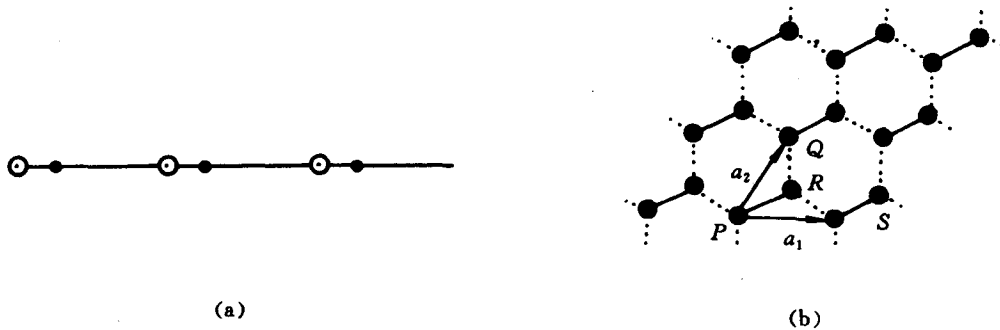


图 1.1-6

(a) 一维复式格子 (b) 正六边形点阵中, Q、R 格点周围情况不同

因此,对原子来说不是布拉菲格子。但我们看到各个基元中的相应原子构成与格点相同的布拉菲格子,各自构成的布拉菲格子形状完全相同,只不过这些晶格之间存在着相对位移。我们把由若干相同结构的布拉菲晶格相互套构而成的格子称为复式格子。要注意的是,即使是由同一种原子组成的晶格,也并非一定是布拉菲格子。例如由同一元素原子形成的图 1.1-6(b) 所示的蜂窝结构,很容易看出 $P, Q \cdots$ 与 $R, S \cdots$ 分属于两类不同的点, P 原子和 R 原子与其近邻原子成键的方位不同,所以 P 点和 R 点是不等价的,这些点的集合不是布拉菲格子,而是由

两个二维三角格子套构而成的复式格子。

为了方便,以后我们都以原子作为结构点把晶体分成布拉非格子和复式格子。例如,Cu, Al 等是晶胞为面心立方的布拉非格子,而 NaCl 则是同 Na^+ 和 Cl^- 各自的布拉非格子套构而成的复式格子。

§ 1.2 常见的实际晶体结构

本节按结晶学中晶胞的形状来分类讨论一些常见的实际晶体。

一、立方晶系的布拉非晶胞

由同一元素原子组成的具有体心立方、面心立方结构的晶体,无论对原子还是对晶胞都是布拉非格子,也称布拉非晶胞。

属于体心立方结构的晶体有金属 Li、Na、K、Rh、Cs 及过渡族金属 Cr、Mo、W 等。

属于面心立方结构的晶体有 Cu、Ag、Au、Al、Ni、Pb 等。

它们的结构,上节已讨论过,这里不再重复。

二、立方晶系的复式格子。

(1) 氯化钠(NaCl) 结构 岩盐是典型的氯化钠(NaCl) 结构晶体,它是由正离子 Na^+ 和负离子 Cl^- 相间排列组成,其立方晶胞如图 1.2-1 所示。 Na^+ 和 Cl^- 各自构成面心立方布拉非晶格,这两个布拉非格子的原胞具有相同的基矢。它们沿轴矢方向相互错位半个晶格常数互相套构在一起构成 NaCl 晶格结构。其基元由相距半个晶格常数的一个正离子和负离子组成。其原胞的取法可按 Na^+ 的面心立方格子选取基矢,顶角在 Na^+ 上,内含一个 Cl^- 离子,也可按 Cl^- 的面心立方格子选基矢内含一个 Na^+ 离子。显然基元的代表点——格点也形成面心立方布拉非格子。碱金属 Li、Na、K、Rb 和卤族元素 F、Cl、Br、I 的化合物都具有 NaCl 结构。表 1.2-1 给出了几种常见氯化钠结构的点阵常数。

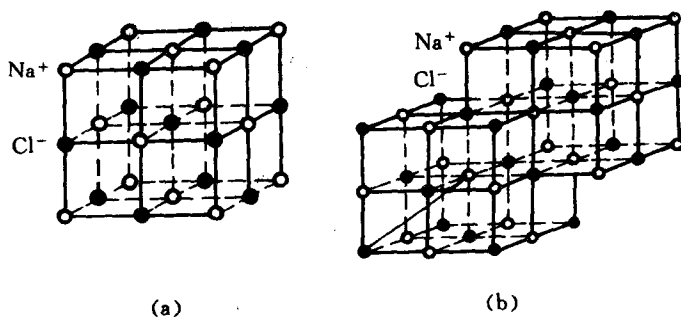


图 1.2-1 氯化钠结构

(2) 氯化铯(CsCl) 结构 图 1.2-2 给出 CsCl 结构的立方晶胞图形。 Cs^+ 和 Cl^- 各自构成简立方布拉非格子,两简立方格子沿立方体空间对角线位移 $(1/2)$ 长度相互套构形成 CsCl

结构。其基元由相距为体对角线一半的正负离子组成。显然 CsCl 的布拉菲格子是简立方格子。CsCr、CsI、TiCl、TiBr、TiI 等化合物晶体属氯化铯结构。表 1.2-2 给出了几种常见 CsCl 结构的点阵常数。

表 1.2-1 常见氯化钠结构的点阵常数

晶体	$a/(10^{-10} \text{ m})$	晶体	$a/(10^{-10} \text{ m})$	晶体	$a/(10^{-10} \text{ m})$
LiF	4.02	RbF	5.64	CaS	5.69
LiCl	5.13	RbCl	6.58	CaSe	5.91
LiBr	5.50	RbBr	6.85	CaTe	6.84
LiI	6.00	RbI	7.34	SrO	6.16
NaF	4.62	CsF	6.01	SrS	6.12
NaCl	5.64	AgF	4.92	SrSe	6.00
NaBr	5.97	AgCl	5.55	SrTe	6.00
NaI	6.47	AgBr	5.77	BaO	6.62
KF	5.35	MgO	4.21	BaS	6.39
KCl	6.29	MgS	5.20	BaSe	6.60
KBr	6.60	MgSe	5.45	BaTe	6.99
KI	7.07	CaO	4.81		

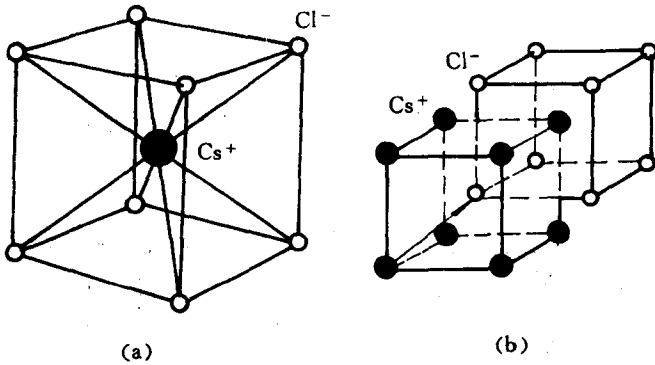


图 1.2-2 氯化铯结构

表 1.2-2 某些氯化铯结构的点阵常数

晶 体	$a/(10^{-10} \text{ m})$	晶 体	$a/(10^{-10} \text{ m})$
CsCl	4.12	TiCl	3.84
CsBr	4.29	TiBr	3.97
CsI	4.57	TiI	4.20

(3) 金刚石结构 金刚石结构的晶格是由同种原子构成的复式格子。金刚石结构的晶胞如图 1.2-3(a) 所示,在面心立方晶胞内还有 4 个原子分别位于 4 个体对角线的 $1/4$ 处。体内的 4 个原子与顶角、面心的原子不等价(共价键的方向不同),即它们周围的情况不同。因此,整个金刚石结构可以看成是沿体对角线相互错开 $1/4$ 长度的两个面心立方晶格套构而成的。金刚石结构原胞的取法与面心立方晶格相同,原胞中包含 0 和 $(a/4)(i+j+k)$ 两个不等价的碳原子。

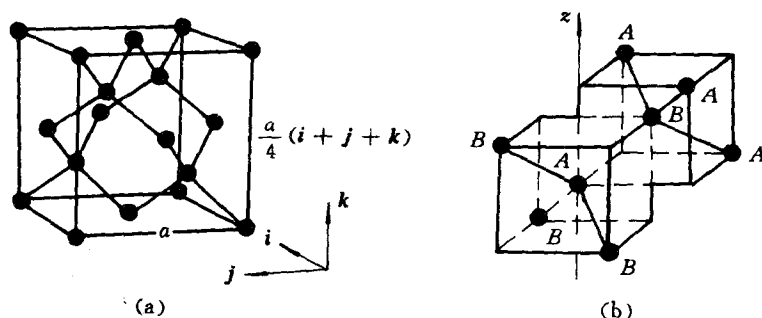


图 1.2-3

(a) 金刚石结构的晶胞 (b) 金刚石结构中两类格点的相互穿套

金刚石是由碳原子组成的,是金刚石结构晶体的典型代表。另外如重要的半导体材料锗、硅等,它们的结构也是金刚石结构。

(4) 闪锌矿结构 闪锌矿结构也称为立方硫化锌(ZnS)结构。图 1.2-4 给出了其立方晶胞图形。它的结构和金刚石结构非常类似,硫和锌原子分别组成面心立方格子,而两面心立方格套构的相对位置与金刚石完全相同。许多重要的化合物半导体,如锑化铟、砷化镓等都是闪锌矿结构。常见闪锌矿结构的点阵常数如表 1.2-3 所示。

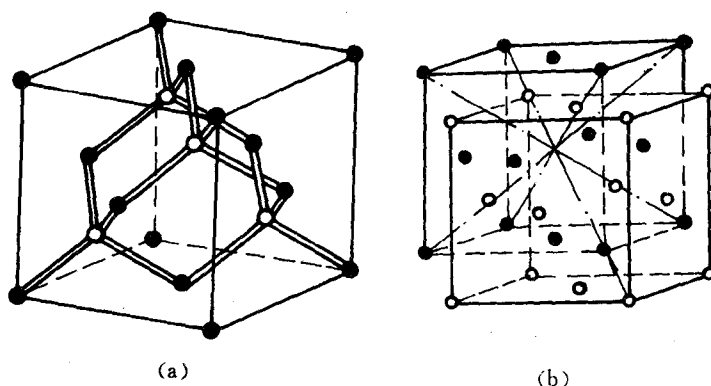


图 1.2-4 立方硫化锌的晶体结构

(5) 钙钛矿结构 属钙钛矿结构的晶体有钛酸钙(CaTiO_3)、钛酸钡(BaTiO_3)、铌酸铅(PbZrO_3)、铌酸锂(LiNbO_3)、钽酸锂(LiTaO_3) 等介电晶体。现以钛酸钡为例说明其结构。

钛酸钡在 20℃ 左右是一种铁电晶体,它的介电系数可达 4 000。但当温度高于 120℃ 时,其铁电性消失。这时,钛酸钡的晶胞如图 1.2-5 所示。钡(Ba) 位于立方体的顶角,钛位于体心,三组氧(O_1 , O_2 , O_3)周围的情况各不相同,它们分别位于面心上。整个晶格是由 Ba, Ti 和 O_1 , O_2 , O_3 各自组成的简立方格子套构而成。

表 1.2-3 常见的闪锌矿结构的点阵常数

晶 体	$a/(10^{-10} \text{ m})$	晶 体	$a/(10^{-10} \text{ m})$
CuF	4.26	CdS	5.08
CuCl	5.41	InAs	6.04
AgI	6.47	InSb	6.46
ZnS	5.41	SiC	4.35

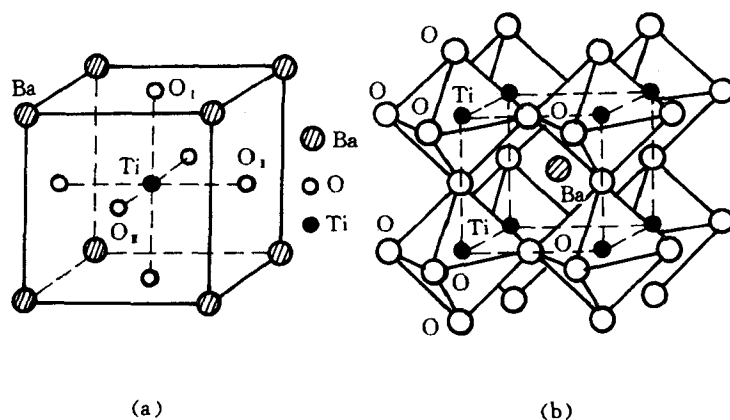


图 1.2-5 钛酸钡的晶格结构
(a) 结晶学原胞 (b) 氧八面体的排列

三、六方密积结构(hcp)

六方密积也是一种常见的结构,很多金属如 Be, Mg, Ca, Zn 和 Hg, Ti 等 30 多种元素具有这种结构。

图 1.2-6 给出了这种结构的晶胞。晶胞为正六方棱柱体,其上、下底面上原子分别位于顶角和面心。除此之外,中间还插入一层原子,插入的这层原子中每个都排列在底面每 3 个原子间的空档上。在六方密积结构中,原子总是最紧密地堆积在一起的。

六方密积结构不是布拉菲格子,而是由两个六方布拉菲格子套构而成的。

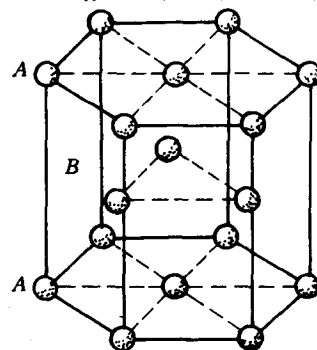


图 1.2-6 六方密积晶格的典型单元

§ 1.3 晶体结构的对称性 晶系

晶体的微观结构的规则性可由周期性来描述。除此之外,晶体还表现出外形上的规则性,称之为宏观对称性。晶体外形上的对称性是其内部结构规律性的反映。研究晶体的对称性是研究晶体内部结构的重要手段之一。另外,对晶体对称性的研究可以定性或半定量地确定与其结构有关的物理性质,且能大大简化繁杂的计算。本节简要介绍有关晶体对称性的初步知识。

一、对称操作

晶体的对称性是指晶体经过某种操作以后恢复原状的性质。这里所说的操作实际就是晶体坐标(比如是格点坐标)的某种变换。因为操作应不改变晶体中任意两点间的距离,所以用数学表示,这些操作就是线性变换。

若 A 表示某种操作,它把晶格中的一点 $r(x, y, z)$ 变为 $r'(x', y', z')$,则这个操作可表示为线性变换 $r' = Ar$ 或

$$\begin{pmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} \quad (1.3-1)$$

因为操作不改变晶体两点间的距离,变换矩阵

$$A = \begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} \end{pmatrix} \quad (1.3-2)$$

是正交矩阵,即

$$\tilde{A}A = I \quad (1.3-3)$$

式中 $\tilde{A}$ 是 A 的转置矩阵, I 是单位矩阵。若用 $\det A$ 表示 A 的行列式,由式(1.3-3)可知

$$\det A = \pm 1 \quad (1.3-4)$$

晶体中任何操作都可以看成是几种最基本操作的组合,这几种最基本操作是:

(1) 转动 设晶体绕 x_1 轴转过 θ 角,则晶体中任一点的位置由 $r(x_1, x_2, x_3)$ 移到 $r'(x'_1, x'_2, x'_3)$,如图 1.3-1 所示,有

$$\begin{aligned} x'_1 &= x \\ x'_2 &= r \cos(\theta + \varphi) = r(\cos\theta \cos\varphi - \sin\theta \sin\varphi) = \\ &= x_2 \cos\theta - x_3 \sin\theta \\ x'_3 &= r \sin(\theta + \varphi) = r \cos\varphi \sin\theta + r \sin\varphi \cos\theta = \\ &= x_2 \sin\theta + x_3 \cos\theta \end{aligned}$$

写成矩阵形式为

$$\begin{pmatrix} x'_1 \\ x'_2 \\ x'_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \cos\theta & -\sin\theta \\ 0 & \sin\theta & \cos\theta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \\ x_3 \end{pmatrix} \quad (1.3-5)$$

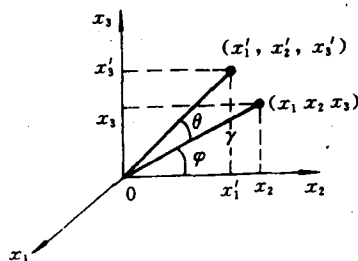


图 1.3-1 绕 x_1 轴的转动

(2) 中心反演(i) 若取中心为坐标原点,中心反演操作是把图形中的任一点 (x_1, x_2, x_3)

变成点 $(-x_1, -x_2, -x_3)$,即

$$\begin{pmatrix} x'_1 \\ x'_2 \\ x'_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \\ x_3 \end{pmatrix} \quad (1.3-6)$$

(3) 平面反映(σ) 以 $x_3 = 0$ 面作为反映平面,平面反映的操作是将点 (x_1, x_2, x_3) 变成点 $(x_1, x_2, -x_3)$,即

$$\begin{pmatrix} x'_1 \\ x'_2 \\ x'_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \\ x_3 \end{pmatrix} \quad (1.3-7)$$

(4) 平移操作 平移操作的矩阵形式可写成

$$\begin{pmatrix} x'_1 \\ x'_2 \\ x'_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 + l_1 a_1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 + l_2 a_2 & 0 \\ 0 & 0 & 1 + l_3 a_3 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \\ x_3 \end{pmatrix} \quad (1.3-8)$$

式中 l_1, l_2, l_3 分别是整数,而 a_1, a_2, a_3 分别表示基矢的大小。

必须指出,平移操作与前面3个操作的不同之处是:前面3个操作都保持一个点不变,而平移操作不是这样。因而平移操作矩阵的行列式 $\det A = \pm 1$ 。

二、晶体的宏观对称性,点对称操作

晶体的宏观对称性是晶体在一定的操作下保持自身重合的性质。晶体的宏观对称性表征了晶体的宏观特征。从宏观上看晶体是有限的,因此任何平移操作都不可能是宏观对称操作。宏观对称操作只能是点对称操作,所谓点对称操作是指在操作过程中至少保持一点不动的操作。由于受到晶格周期性的制约,晶体的宏观对称操作类型只有有限多个,每种对称操作类型都可用8种基本对称操作的组合来表示。晶体中基本的点对称操作分述如下。

(1) 旋转对称轴(C_n) 若晶体绕某一固定轴旋转 $2\pi/n$ 角度后能自身重合,我们称此操作为转动对称操作,并把旋转轴称为晶体的 n 次对称轴,用符号 C_n 表示。例如以立方晶体的4条体对角线为旋转轴转动 $360^\circ/3 = 120^\circ$,立方体复原,于是称这4条体对角线为三次对称轴。由于受到晶体周期性的制约,轴次只能取1,2,3,4,6等5种, $n=5$ 和 $n>6$ 的对称轴不存在。现证明如下:

设转动前晶格格点的位置矢量为

$$R_n = n_1 a_1 + n_2 a_2 + n_3 a_3$$

式中 n_1, n_2, n_3 为整数。转动后格点移到 R' ,

$$R'_n = n'_1 a_1 + n'_2 a_2 + n'_3 a_3$$

且有

$$R'_n = A R_n$$

这里 A 是式(1.3-5)所表示的转动操作,写成矩阵形式为

$$\begin{pmatrix} n'_1 \\ n'_2 \\ n'_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \cos\theta & -\sin\theta \\ 0 & \sin\theta & \cos\theta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} n_1 \\ n_2 \\ n_3 \end{pmatrix} \quad (1.3-9)$$

$$\text{即} \quad \left. \begin{aligned} n'_1 &= n_1 \\ n'_2 &= n_2 \cos \theta - n_3 \sin \theta \\ n'_3 &= n_2 \sin \theta + n_3 \cos \theta \end{aligned} \right\} \quad (1.3-10)$$

要使转动后晶体自身重合, n'_1, n'_2, n'_3 必须也为整数, 即 $n'_1 + n'_2 + n'_3 = \text{整数}$ 。把式(1.3-10)左右两边各自相加, 得

$$\text{整数} = (n_2 + n_3) \cos \theta + (n_2 - n_3) \sin \theta$$

此式对任何 n_1, n_2, n_3 都成立。取 $n_1 = n_2 = n_3 = 1$, 则有

$$\text{整数} = 1 + 2 \cos \theta \quad (1.3-11)$$

因为

$$-1 \leq \cos \theta \leq 1$$

所以有

$$-1 \leq 1 + 2 \cos \theta \leq 3$$

也就是说 $1 + 2 \cos \theta$ 只能取 $-1, 0, 1, 2, 3$ 等 5 个数, 把这 5 个值分别代入式(1.3-11), 可求出转动角 θ 的允许值为 $2\pi/1, 2\pi/2, 2\pi/3, 2\pi/4, 2\pi/6$ 。即晶体只能有 C_1, C_2, C_3, C_4, C_6 等 5 种旋转对称轴。 C_5 和 $n > 5$ 以上的旋转对称轴不存在。这个规律称为晶体对称性定律。

晶体对称性定律也可由图 1.3-2 直观看出。不难设想如果晶体中有 $n = 5$ 的对称轴, 则垂直于轴的平面上格点的分布至少应是五边形, 但这些五边形不可能相互拼接而充满整个平面, 从而不能保证晶格的周期性, 所以 C_5 不能存在。 $n > 6$ 的情形也可以作类似的说明。

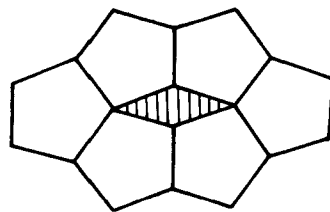


图 1.3-2 不可能使五边形互相连接充满整个平面

(2) 象转轴(S_n) 转动对称操作、中心反演和平面反映是晶体基本的对称操作。象转操作是把上述基本操作复合所得的新的对称操作。

若晶体沿某一轴旋转 $2\pi/n$ 之后再垂直于此轴的平面 σ 进行镜面反映而复原, 则称此晶体具有 n 次象转轴, 用符号 S_n 表示这种对称操作。这是一种旋转与镜面反映的复合操作, 可表示为 $S_n = \sigma C_n$ 。由于 C_n 只有 5 种, 故 S_n 也只有 5 种。由图 1.3-3 可以看出

$$S_1 = C_1 \sigma = \sigma$$

$$S_2 = C_2 \sigma = i$$

$$S_3 = C_3 \sigma = C_3 \sigma \sigma$$

$$S_6 = C_6 \sigma = C_3 \sigma i$$

“ σ ”表示联合操作, 例如 $S_3 = C_3 \sigma \sigma$ 表示晶体既有 C_3 轴, 也有一与 C_3 轴垂直的对称面。所以以上 4 种都不是新的对称操作。只有

$$S_4 = C_4 \sigma$$

不能表示成 C_n 与 σ, i 的联合操作, 它是一种新的独立的对称操作。

综上所述, 晶体中独立的基本宏观对称操作只有以下 8 种:

$$C_1 \quad C_2 \quad C_3 \quad C_4 \quad C_6 \quad i \quad \sigma \quad S_4$$

图 1.3-4 给出了各种点对称操作图。